

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-201298**(43)Date of publication of application : **19.07.2002**

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
H01M 2/16
// H01M 10/40
C08L 23:00(21)Application number : **2001-109657**(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **09.04.2001**(72)Inventor : **TAKADA ATSUHIRO**
KURODA TATSUMA
YAMADA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : **2000330204** Priority date : **30.10.2000** Priority country : **JP****(54) POROUS FILM, BATTERY SEPARATOR AND BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous thermoplastic resin film which can well function as a battery separator.**SOLUTION:** The porous film is formed from a thermoplastic resin and a filler so as to give an XR of less than 5 as defined by the formula: $XR = 25 \times TGUR \times d^2 \div Y$ [wherein Y is the thickness (μm); TGUR is the Gurley value (sec/100 cc); and d is the mean pore diameter (μm)]. When used as a battery separator, the porous film can reduce the internal resistance of a battery.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-201298
(P2002-201298A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 4 F 0 7 4
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
// H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9
C 0 8 L 23:00		C 0 8 L 23:00	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全6頁)

(21) 出願番号	特願2001-109657(P2001-109657)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年4月9日(2001.4.9)	(72) 発明者	高田 敦弘 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-330204(P2000-330204)	(72) 発明者	黒田 竜磨 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成12年10月30日(2000.10.30)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性フィルム、電池用セパレータおよび電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のセパレータとして良好に機能し得る多孔性熱可塑性樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂と充填剤とで多孔性フィルムを構成し、その厚さをY(μm)、ガーレ値をT_{GUR}(秒/100cc)、平均孔径をd(μm)とするとき下式により定義されるX_Rを5未満とする。

$$X_R = 2.5 \times T_{GUR} \times d^2 \div Y$$

上記のように構成した多孔性フィルムは、電池におけるセパレータとしての使用において、電池の内部抵抗を低減することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂と充填剤とからなる多孔性フィルムであって、その厚さを Y (μm)、ガーレ値を T_{GUR} (秒/100cc)、平均孔径を d (μm)として下式により定義される X_R が5未満であることを特徴とする多孔性フィルム。

$$X_R = 25 \times T_{\text{GUR}} \times d^2 \div Y$$

【請求項2】充填剤の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の多孔性フィルム。

【請求項3】熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂である請求項1記載の多孔性フィルム。

【請求項4】ポリオレフィン系樹脂が、分子鎖長が2850nm以上のポリオレフィンを10重量%以上含有することを特徴とする請求項3記載の多孔性フィルム。

【請求項5】請求項1記載の多孔性フィルムからなることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項6】請求項1記載の多孔性フィルムからなるセパレータを有してなることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のセパレータに適した多孔性熱可塑性樹脂フィルムに関する。より詳しくは、電解コンデンサー、リチウム電池、燃料電池、バッテリー等のセパレータとして好ましく用いられる多孔性熱可塑性樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】通気性を有する多孔性熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えば、充填剤を含有する熱可塑性樹脂フィルムを延伸してなる多孔性フィルムが知られている。このような通気性を有する多孔性フィルムは、透湿性や風合いが良く、使い捨てオムツ等の衛生材料として広く使用されている。例えば特開平9-176352号公報には、ポリプロピレン100重量部、平均粒子径0.01~10 μm の樹脂粒子10~120重量部、および β 結晶型核剤0.01~3重量部からなるポリプロピレン組成物を用いてなる多孔性フィルムが開示されており、かかる多孔性フィルムは、通気性を示すガーレ値が10~30000秒/100cc、空隙率10~70%、最大孔径が0.1~9 μm であることが知られている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記多孔性フィルムは、理由は明らかではないが、電池（特にリチウム電池）にセパレータとして使用すると、電池の内部抵抗が高くなり、セパレータとしては必ずしも十分に機能するものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電池のセパレータとして良好に機能し得る多孔性熱可塑性樹脂フィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電池セパ

レータとして使用して内部抵抗が低い電池を与える多孔性熱可塑性樹脂フィルムを開発すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂と充填剤とからなる多孔性フィルムであって、その厚さ、ガーレ値および平均孔径の間に特定の関係が成立する多孔性フィルムによって上記問題を解決することができることを見出し、本発明を完成した。

【0005】本発明は、熱可塑性樹脂と充填剤とからなる多孔性フィルムであって、そのフィルムの膜厚を Y (μm)、ガーレ値を T_{GUR} (秒/100cc)、平均孔径を d (μm)として式： $X_R = 25 \times T_{\text{GUR}} \times d^2 \div Y$ により定義される X_R が5未満である多孔性フィルムを提供する。また、本発明は、上記多孔性フィルムからなる電池用セパレータ、および該セパレータを有してなる電池をも提供する。

【0006】本発明者らの検討によれば、例えば特開平9-176352号公報に記載の多孔性ポリプロピレンフィルムは、上記式で定義されるパラメータ X_R は約10~800の値を示すが、このような多孔性フィルムを電池のセパレータとして使用すると電池の内部抵抗は高くなり、十分な性能の電池を得ることができない。これに対して本発明によって提供される X_R が5未満である多孔性フィルムを電池のセパレータとして用いると電池の内部抵抗は低くなり、高性能の電池を得ることができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の多孔性フィルムにおいて、下式で定義される X_R は5未満であり、好ましくは3以下であり、より好ましくは2以下である。

$$X_R = 25 \times T_{\text{GUR}} \times d^2 \div Y$$

式中、 Y は多孔性フィルムの膜厚 (μm)を表わし、 T_{GUR} は当該多孔性フィルムのガーレ値 (秒/100cc)を表わし、 d は当該多孔性フィルムの平均孔径 (μm)を表わす。 X_R が5以上の多孔性フィルムをセパレータとして使用すると、電池の内部抵抗が高くなり過ぎて、電池として良好に機能しない。

【0008】尚、本発明の多孔性フィルムのガーレ値 T_{GUR} と平均孔径 d の値は、パラメータ X_R が5未満となる組み合わせであれば特に限定はされないが、ガーレ値 T_{GUR} は好ましくは40~3000秒/100ccの範囲であり、より好ましくは60~1000秒/100ccの範囲である。また、平均孔径 d は好ましくは0.04~0.4 μm の範囲であり、より好ましくは0.04~0.2 μm の範囲である。

【0009】本発明の多孔性フィルムの膜厚 Y は通常1~200 μm であり、好ましくは5~50 μm 、より好ましくは5~30 μm である。

【0010】本発明の多孔性フィルムの主原料である熱可塑性樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン等のオレフィンの単独重合体または2種類以上のオレフィンの共重合体、および1種類以上のオレフィ

ンと該オレフィンと重合可能な1種類以上の重合性モノマーとの共重合体であるポリオレフィン系樹脂、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のアクリル系樹脂、ブタジエンスチレン共重合体、アクリロニトリルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンスチレン共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体等のスチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のフッ化ビニル系樹脂、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、12-ナイロン等のアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の飽和エステル系樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、シリコーン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、各種熱可塑性エラストマーやこれらの架橋物等が挙げられる。

【0011】本発明の多孔性フィルムは、熱可塑性樹脂を1種類のみ含有しても、2種類以上含有してもよい。

【0012】上記熱可塑性樹脂のうち、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性フィルムは、耐溶媒性に優れ、適当な温度で溶融して無孔化し電池の異常反応を抑制する効果があるため、特に、リチウム電池用セパレータとして良好に使用することができる。本発明に適用されるポリオレフィン樹脂を構成するオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンなどが挙げられる。ポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、線状ポリエチレン（エチレン- α -オレフィン共重合体）、高密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリ（4-メチルペンテン-1）、ポリ（ブテン-1）およびエチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。特に、ポリオレフィン系樹脂が分子鎖長が2850nm以上のポリオレフィンを含有する多孔性フィルムは強度に優れ、しかも、セパレータとしての使用時に内部抵抗のより低い電池を与え得る。ポリオレフィン系樹脂は、分子鎖長が2850nm以上のポリオレフィンを10重量%以上含有していることが好ましく、20重量%以上含有していることがより好ましく、30重量%以上含有していることが更に好ましい。

【0013】本発明の多孔性フィルムが含有する充填剤は、無機充填剤でも有機充填剤でもよい。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、タルク、クレー、マイカ、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、ゼオライト、ガラス粉等が挙げられ、特に、炭酸カルシウム、ハイドロ

タルサイト、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、アルミナが好適である。

【0014】有機充填剤としては種々の樹脂粒子を使用することができるが、中でもスチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジルまたはアクリル酸メチルの単独重合体および上記モノマー群から選択される2種類以上のモノマーの共重合体、メラミン、尿素等の重縮合樹脂が挙げられる。

【0015】本発明の多孔性フィルムに含まれる上記充填剤の平均粒子径は、好ましくは1 μ m以下であり、より好ましくは0.05~1 μ mであり、特に好ましくは0.1~0.6 μ mである。通常、多孔性フィルムに含まれる充填剤の平均粒子径は、配合前の充填剤の平均粒子径と略等しい。このような平均粒子径を有する充填剤を含有する多孔性フィルムは、一般に平均孔径dが小さく、小さな X_R をもつ。その結果、このような多孔性フィルムは、セパレータとして使用した場合に内部抵抗の著しく低い電池を与えることができる。尚、本発明において多孔性フィルム中の充填剤の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて多孔性フィルム表面を観察し、10 μ m \times 10 μ mの大きさの視野内に認められる全粒子について測定した直径の平均値である。

【0016】尚、本発明の多孔性フィルムの充填剤の含有量は、熱可塑性樹脂100体積部に対して、15~85体積部が好ましく、25~70体積部がより好ましい。このような充填剤の配合割合においては延伸切れもなく、比較的良好に多孔性フィルムが得られる。

【0017】本発明の多孔性フィルムは充填剤を含有しているために滑り性が良く、そのため電池組み立て時の一連の工程を円滑に行うことができる。

【0018】本発明の多孔性フィルムは、本発明の効果が著しく損われない限り脂肪酸エステルや低分子量ポリオレフィン樹脂等の延伸助剤、安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、非イオン性界面活性剤等の添加剤を含有してもよい。

【0019】本発明の多孔性フィルムは、例えば次のようにして製造することができる。まず熱可塑性樹脂と充填剤、および必要により非イオン性界面活性剤などの所望の添加剤を、混合装置、例えばロール、バンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機などを用いて混合して樹脂組成物を調製し、次いでこの樹脂組成物からインフレーション加工、カレンダー加工、Tダイ押出加工等のフィルム成形方法によってフィルムを製造する。

【0020】例えば、分子鎖長が2850nm以上のポリオレフィンを10重量%以上含有する熱可塑性樹脂と充填剤とからなる樹脂組成物は、重量平均分子鎖長が2850nm以上のポリオレフィン[A]と、重量平均分子量700~6000のポリオレフィンワックス[B]とを、[A]/[B]=90/10~50/50の重量

比にて配合し、更に所定量の充填剤を添加して、強混練が可能となるように少なくともフルフライトスクリューとニーディングブロックの二種類のセグメントを組み合わせて構成したスクリューをバレル中に備えた混練装置を用いて混練することにより調製することができる。特に、スクリューの全長を L (mm)、バレルの内径を D (mm)、フルフライトスクリューの合計長さを L_f (mm)、ニーディングブロックの合計長さを L_n (mm)としたときに、 L/D が30以上、 L_f/D が3以上、かつ、 L_n/D が5以上の混練装置を使用するのが好ましい。更には、フルフライトスクリューのフライト角を α (度)、フルフライトスクリューのスクリュー溝の深さを M (mm)としたときに、 α が35以上60以下であり、 M/D の値が0.15以上、0.25以下である装置を使用するのが好ましい。

【0021】なお、本発明において、ポリオレフィンの分子鎖長、重量平均分子鎖長、分子量及び重量平均分子量はGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定し、特定分子鎖長範囲又は特定分子量範囲のポリオレフィンの混合比率 (重量%) は、GPC測定により得られる分子量分布曲線の積分により求めることができる。

【0022】ポリオレフィンの分子鎖長は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定によるポリスチレン換算の分子鎖長であり、より具体的には以下の手順で求められるパラメータである。すなわち、GPC測定の移動相としては、測定する未知試料も分子量既知の標準ポリスチレンも溶解することができる溶媒を使用する。まず、分子量が異なる複数種の標準ポリスチレンのGPC測定を行い、各標準ポリスチレンの保持時間を求める。ポリスチレンの Q ファクターを用いて各標準ポリスチレンの分子鎖長を求め、これにより、各標準ポリスチレンの分子鎖長とそれに対応する保持時間を知る。尚、標準ポリスチレンの分子量、分子鎖長および Q ファクターは下記の関係にある。

分子量=分子鎖長 $\times Q$ ファクター

次に、未知試料のGPC測定を行い、保持時間-溶出成分量曲線を得る。標準ポリスチレンのGPC測定において、保持時間 T であった標準ポリスチレンの分子鎖長を L とすると、未知試料のGPC測定において保持時間 T であった成分の「ポリスチレン換算の分子鎖長」を L とする。この関係を用いて、当該未知試料の前記保持時間-溶出成分量曲線から、当該未知試料のポリスチレン換算の分子鎖長分布 (ポリスチレン換算の分子鎖長と溶出成分量との関係) が求められる。

【0023】次にこのフィルムを延伸して充填剤と樹脂との界面に空孔を形成させる。延伸はロール延伸機やテンター延伸機等により一軸方向または二軸方向に行なわれる。延伸温度は熱可塑性樹脂の融点あるいは軟化点以下の温度が好ましい。例えば、熱可塑性樹脂がポリオレ

フィン系樹脂である場合には、そのポリオレフィン系樹脂の融点以下の温度が好ましく、特に50~150℃の範囲が好ましい。延伸倍率は2~10倍が好ましく、より好ましくは3~8倍である。延伸倍率が2未満の場合はフィルムの空孔が適切に拡大し難く、パラメータ X_n が5未満の多孔性フィルムが得られないことがある。一方、延伸倍率が10倍を超える場合は、厚さの均一なフィルムを得るのが難しく、また、延伸時に破膜しやすい。

【0024】本発明の多孔性フィルムを構成している熱可塑性樹脂は、放射線の照射により架橋されていてもよい。熱可塑性樹脂が架橋されている多孔性フィルムは、非架橋の熱可塑性樹脂からなる多孔性フィルムよりも耐熱性や強度において優れる。

【0025】本発明の多孔性フィルムは、これをイオン透過膜として使用するときには、優れたイオン伝導性を達成できるように厚み3~50 μ m程度の薄膜であることが効果的である。また、この場合、多孔性フィルムを構成する熱可塑性樹脂が放射線照射により架橋されていることが更に効果的である。通常は、多孔性フィルムを薄膜化すると、膜強度が低下してしまうという問題がある。これに対して、本発明にかかる多孔性フィルムであって、その膜厚が3~50 μ m程度であり、かつ、それを構成する熱可塑性樹脂が放射線の照射により架橋されているフィルムは、イオン伝導性に優れ、かつ高い強度を有するイオン透過膜となり得る。

【0026】本発明の多孔性フィルムであって熱可塑性樹脂が架橋されているフィルムは、非架橋の熱可塑性樹脂を用いて製造した本発明の多孔性フィルムに対して更に放射線を照射することにより得ることができる。架橋のために本発明の多孔性フィルムに照射する放射線の種類は特に限定されないが、ガンマー線、アルファ線、電子線などが好ましく用いられ、生産速度や安全性の面から電子線が特に好ましい。放射線源としては、加速電圧が100~3000kVの電子線加速器が好ましく用いられる。加速電圧が100kVより小さいと電子線の透過深さが充分でなく、3000kVより大きいと装置が大掛かりでコスト的に好ましくない。放射線照射装置の例としては、バンデグラフ型などの電子線走査型装置やエレクトロンカーテン型などの電子線固定・コンベア移動型装置などが挙げられる。放射線の吸収線量は0.1~100Mradであることが好ましく、0.5~50Mradであることがより好ましい。吸収線量が0.1Mradより小さい場合には樹脂を架橋させる効果が充分でなく、100Mradより大きい場合は強度が著しく低下するため好ましくない。本発明の多孔性フィルムに放射線を照射するときの照射雰囲気は空気でも構わないが、窒素など不活性ガス雰囲気が好ましい。

【0027】また放射線を照射するときには本発明の多孔性フィルムに他のモノマー化合物あるいはポリマーを混

合または含浸させておき、放射線照射して反応させることにより、架橋、あるいはグラフト重合させることもできる。本発明の多孔性フィルムに混合または含浸させる化合物としては、スチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、フッ素化合物、これらの単独重合体や共重合体、前記モノマーまたは重合体のスルホン酸誘導体、リン酸エステル誘導体などが挙げられる。

【0028】上記本発明の多孔性フィルムは、電池におけるセパレータとして好適に使用することができる。従って、本発明の電池用セパレータは、前記本発明の多孔性フィルムからなることを特徴とし、本発明の電池は、前記本発明の多孔性フィルムからなるセパレータを有してなることを特徴とする。本発明の電池としては、例えばリチウム一次電池、リチウム二次電池、ニッケル・水素電池、アルカリ・マンガン電池などが挙げられる。

【0029】例えば、本発明の電池がリチウム二次電池である場合には、負極としてリチウム金属、リチウムとアルミニウム等との合金、あるいはリチウムイオンを吸収、放出できるようにした炭素電極などが用いられ、正極としては二酸化マンガン等の公知の電極が用いられる。電池の形態としては、例えば、本発明の多孔性フィルム（すなわち、セパレータ）を正極と負極との間に巻き込んだもの、あるいは各電極を本発明の多孔性フィルムで形成した袋で包み込んだもの等を電解液と共にケースに収納して密閉された電池が例示できる。電解液としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）などの非プロトン性極性溶媒にLiPF₆などの電解質を溶かした非水溶液が用いられる。

【0030】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂多孔性フィルムは下記実施例からも明らかなように、電池におけるセパレータとしての使用において、電池の内部抵抗を低減することができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。尚、実施例及び比較例に示す多孔性フィルムの物性は下記の方法により測定した。

【0032】ガーレ値：多孔性フィルムのガーレ値T_{gur}（秒/100cc）はJIS P 8117に準じてB型デンソメーター（株式会社 東洋精機製作所製）にて測定した。

【0033】平均孔径：多孔性フィルムの平均孔径d（μm）は、バブルポイント法（ASTM F316-86）に準じて、Perm-Porometer（PMI社製）にて測定した。

【0034】平均粒子径：多孔性フィルム中の充填剤の平均粒子径Y（μm）は、走査型電子顕微鏡（S2360N形

日立走査型電子顕微鏡）を用いて多孔性フィルム表面を観察し、10μm×10μmの大きさの視野内に認められる全粒子について測定した直径を平均して求めた。

【0035】内部抵抗評価（負荷特性評価）：内部抵抗を評価するために、充放電試験用の電極と平板型試験セルを下記の方法により作製した。コバルト酸リチウム粉末89重量%、アセチレンブラック1重量%および鱗片状人造黒鉛5重量%を混合してなる混合物に、5重量%相当のポリフッ化ビニリデンを含有するN-メチルピロリドン溶液を加えて十分に混練し、ペーストとした。該ペーストを集電体である20μm厚のアルミニウム箔に塗布した後、乾燥し、ロールプレスを行って、正極シートを得た。上記のようにして作製した正極シートと、負極としての金属リチウムとを、多孔性フィルムよりなるセパレーターを介して積層し、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの体積比30:35:35の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットルとなるように溶解した電解液を添加し、平板型試験セルを作製した。

【0036】こうして得られた平板型試験セルについて、以下の条件で定電流定電圧充電、定電流放電による充放電試験を実施して放電容量を測定し、その結果に基づいて負荷特性を評価した。充放電Aは、充電最大電圧4.3V、充電時間8時間、充電電流0.5mA/cm²、放電最小電圧3.0V、放電電流0.5mA/cm²で行った。充放電Bは、充電最大電圧4.3V、充電時間8時間、充電電流0.5mA/cm²、放電最小電圧3.0V、放電電流6.7mA/cm²で行った。充放電Cは、充電最大電圧4.3V、充電時間8時間、充電電流0.5mA/cm²、放電最小電圧3.0V、放電電流10mA/cm²で行った。充放電Dは、充電最大電圧4.3V、充電時間8時間、充電電流0.5mA/cm²、放電最小電圧3.0V、放電電流16.7mA/cm²で行った。

【0037】負荷特性Iは、（充放電Bの放電容量）/（充放電Aの放電容量）で定義される。負荷特性IIは、（充放電Cの放電容量）/（充放電Aの放電容量）で定義される。負荷特性IIIは、（充放電Dの放電容量）/（充放電Aの放電容量）で定義される。ここで負荷特性とは、微弱電流を流したときに取り出すことができる電気容量に対する、大電流を流したときに取り出すことができる電気容量の割合であり、電池の内部抵抗が少ないほどこの負荷特性は大きな値を示し、内部抵抗が0のとき、負荷特性は100%となる。特に、リチウムイオン電池の様な二次電池においては重要な性質である。

【0038】【実施例1】ハイドロタルサイト（協和化学製、DHT-4A）35体積部とポリプロピレン樹脂（住友化学工業製FS2011D）65体積部とをプラスチック工学研究所製二軸混練機（L/D=60）にて混練した後、Tダイから押し出して約60μm厚の原反フィルム

を作製した。得られた原反フィルムをテンター延伸機により延伸温度130℃で約4倍に延伸し、34 μ m厚の多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルム中のハイドロタルサイトの平均粒子径は0.5 μ mであった。この多孔性フィルムの通気度、平均孔径を測定した。さらに、この多孔性フィルムをセパレータとする電池を作製し、その内部抵抗評価（負荷特性評価）を行った。結果を表1および表2に示す。

【0039】【実施例2】実施例1と同じ原反フィルムを用い、ロール延伸機で延伸温度100℃で約5倍に延伸し、30 μ m厚の多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルム中のハイドロタルサイトの平均粒子径は0.5 μ mであった。この多孔性フィルムの通気度、平均孔径を測定した。さらに、この多孔性フィルムをセパレータとする電池を作製し、その内部抵抗評価（負荷特性評価）を行った。結果を表1および表2に示す。

【0040】【実施例3】ハイドロタルサイト（協和化学製、DHT-4A）30体積部と、超高分子量ポリエチレン70重量%およびポリエチレンワックス30重量%からなる混合ポリエチレン樹脂70体積部とをプラスチック工学研究所製二軸混練機（L/D=60）にて混練した後、卓上プレス機により約60 μ m厚の原反フィルムに成形した。得られた原反フィルムをオートグラフにより延伸温度100℃で約6倍に延伸し、25 μ m厚の多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルム中のハイドロタルサイトの平均粒子径は0.5 μ mであった。この多孔性フィルムの通気度、平均孔径を測定した。さらに、この多孔性フィルムをセパレータとする電池を作成*

*し、その内部抵抗評価（負荷特性評価）を行った。結果を表1および表2に示す。

【0041】【比較例1】ポリメタクリル酸メチルビーズ（日本触媒製エポスターMA1001）30体積部とポリプロピレン樹脂（住友化学工業製F52011D）70体積部とをプラスチック工学研究所製二軸混練機（L/D=60）にて混練した後、Tダイから押し出して約100 μ m厚の原反フィルムを作製した。得られた原反フィルムをロール延伸機を用い延伸温度120℃で約6倍に延伸し、25 μ m厚の多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルム中のポリメタクリル酸メチルビーズの平均粒子径は1.5 μ mであった。この多孔性フィルムの通気度、平均孔径を測定した。さらに、この多孔性フィルムをセパレータとする電池を作製し、その内部抵抗評価（負荷特性評価）を行った。結果を表1および表2に示す。

【0042】

【表1】

	T _{cur} (秒/100cc)	d (μ m)	Y (μ m)	X _R
実施例1	260	0.08	34	1.2
実施例2	320	0.07	30	1.3
実施例3	90	0.1	25	0.9
比較例1	100	0.5	25	25

【0043】

【表2】

	放電容量 (mA·h/g)				負荷特性(%)		
	充放電A	充放電B	充放電C	充放電D	I	II	III
実施例1	156	145	128	57	93	82	36
実施例2	156	140	104	31	90	67	20
実施例3	156	136	120	22	87	77	14
比較例1	156	8	—	—	5	—	—

放電容量および負荷特性欄の「—」は、内部抵抗が高過

ぎて評価不能であったことを示す。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 武
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化プラスチック株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA16 AA24 AC24 CA01 CC32Y
DA02 DA03 DA49
5H021 BB02 BB05 CC08 EE04 EE31
HH00 HH01 HH03
5H029 AJ06 AK03 AL12 AM03 AM05
AM07 DJ04 DJ14 DJ16 EJ04
EJ12 HJ00 HJ01 HJ04 HJ05
HJ06